

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08K 3/24, 9/04, 13/06 C08L 27/00, C01F 7/00 C09C 3/08	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/20732 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. November 1992 (26.11.92)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/01076 (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Mai 1992 (15.05.92) (30) Prioritätsdaten: P 41 17 035.0 24. Mai 1991 (24.05.91) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : ENDRES, Helmut [DE/DE]; Galkhausener Straße 3c, D-4018 Langenfeld (DE). LÖFFELHOLZ, Frido [DE/DE]; Vieländer Weg 226f, D-2850 Bremerhaven (DE). WEDL, Peter [AT/DE]; Löningstraße 13, D-2850 Bremerhaven (DE). WORSCH, Kurt [DE/DE]; Alte Straße 4, D-2854 Loxstedt (DE). HANSEN, Angela [DE/DE]; Gänsestraße 1, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). GEISMAR, Günther [DE/DE]; Ratherstraße 30, D-4150 Krefeld 1 (DE).	(74) Anwalt: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 10 11 00, D-4000 Düsseldorf 1 (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US. Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: MODIFIED CATIONIC LAYER COMPOUNDS (54) Bezeichnung: KATIONISCHE, MODIFIZIERTE SCHICHTVERBINDUNGEN (57) Abstract <p>Halogen-containing plastics can be stabilized with calcium and/or zinc soaps. Co-stabilizers are necessary to increase this stabilizing effect. The invention concerns special cationic layer compounds with a BET specific surface area of at least 50 m²/g and which are modified with polyols, epoxidized esters or full or partial esters of polyols and/or phosphites. The invention also concerns methods of production of such compounds and their use as co-stabilizers for halogen-containing plastics stabilized with calcium and/or zinc salts.</p> (57) Zusammenfassung <p>Halogenhaltige Kunststoffe können mit Calcium- und/oder Zinkseifen stabilisiert werden. Zur Steigerung dieser stabilisierenden Wirkung werden Co-Stabilisatoren benötigt. Die Erfindung betrifft spezielle kationische Schichtverbindungen mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens 50 m²/g, die modifiziert sind mit Polyolen, epoxidierten Estern, Voll- und Partialestern von Polyolen und/oder Phosphiten, Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung als Co-Stabilisatoren für mit Calcium- und/oder Zinksalzen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

"Kationische, modifizierte Schichtverbindungen"

Die Erfindung betrifft spezielle kationische Schichtverbindungen mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens 50 m²/g, die modifiziert sind mit Polyolen, epoxidierten Estern, Voll- und Partialestern von Polyolen und/oder Phosphiten, Verfahren zur Herstellung derselben und deren Verwendung als Co-Stabilisatoren für mit Calcium- und/oder Zinksalzen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe.

Halogenhaltige Kunststoffe oder daraus hergestellte Formmassen neigen bekanntermaßen unter Hitzebedingungen oder beim Aussetzen an Ultraviolettlicht zu einem Abbau bzw. Zersetzung. Um dem entgegenzuwirken werden herkömmlicherweise Schwermetallverbindungen auf Basis Blei, Zinn, Barium und/oder Cadmium eingesetzt. Aus arbeitsphysiologischer Sicht besteht jedoch ein Bedürfnis, diese durchaus wirkungsvollen Stabilisatoren gegen weniger gesundheitsgefährdende Stoffe auszutauschen. Als Alternative zu den Schwermetallverbindungen kommen beispielsweise Calcium- und Zinkseifen als Stabilisatoren in Betracht, die jedoch nicht das Leistungsvermögen der Schwermetallverbindungen erreichen, so daß zur Steigerung ihrer stabilisierenden Wirkung Co-Stabilisatoren benötigt werden.

...

- 2 -

In der deutschen Patentschrift DE-C-30 19 632 ist die Verwendung von Hydrotalciten zur Inhibierung des thermischen oder ultravioletten Abbaus von halogenhaltigen thermoplastischen Harzen beschrieben. In dieser Patentschrift werden Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, die zeigen, daß, wenn man am Markt leicht erhältliche Hydrotalcite beispielsweise in Vinylchloridharze einarbeitet, diese Hydrotalcite die Entchlorierung der Harze beim Erhitzen beschleunigen oder sogar eine Zersetzung, Schwarzfärbung oder Schaumbildung der Harze bewirken. Zudem wurde festgestellt, daß diese Hydrotalcite eine schlechte Dispergierbarkeit in den Harzen haben und die rheologischen Eigenschaften der Harze während des Verformens sowie das Aussehen der Formprodukte nachteilig beeinflussen. Diese Untersuchungsergebnisse werden auf die geringe Kristallgröße der gewöhnlichen Hydrotalcite sowie auf die groß spezifische Oberfläche nach BET von mindestens etwa $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und die Belegung der Hydrotalciteilchen mit Wasser zurückgeführt. Demgemäß wird in der deutschen Patentschrift DE-C-30 19 632 vorgeschlagen, Hydrotalcite mit einem großen Kristallkorn und mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von nicht mehr als $30 \text{ m}^2/\text{g}$, die gegebenenfalls mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel wie Natriumstearat belegt sein kann, zu verwenden. Auch in der europäischen Patentanmeldung EP-A-189 899 werden Harzzusammensetzungen beschrieben, die Hydrotalcite mit spezifischen Oberflächen nach BET kleiner $30 \text{ m}^2/\text{g}$ enthalten. Aus dieser europäischen Patentanmeldung ist bekannt, daß die Hydrotalcite modifiziert sein können mit höheren Fettsäureestern, anionischen oberflächenaktiven Mitteln und Kupplungsmitteln der Silan- oder Titan-Typen, um die Kompatibilität des Hydrotalcits mit den Kunststoffmassen zu verbessern. Die Modifizierung der Hydrotalcite soll gemäß der zitierten europäischen Patentanmeldung EP-A-189 899 durch

...

- 3 -

mechanisches Vermischen von Hydrotalciten mit den Modifizierungsmitteln in purer oder gelöster Form erfolgen.

Kationische Schichtverbindungen, die solch kleine spezifischen Oberflächen aufweisen, sind jedoch nur mit hohem Aufwand zugänglich, da die Kristallisation des Festkörpers aus der wäßrigen Phase im Druckreaktor bei Temperaturen deutlich über dem Normalsiedepunkt des Wassers erfolgen muß. Dies bedingt einen hohen technischen Aufwand sowie infolge der langen Kristallisationszeiten eine unbefriedigende Raum-Zeit-Ausbeute. Zudem ist die Verwendung von Hydrotalciten mit kleinen spezifischen Oberflächen mit dem Nachteil behaftet, daß bei der thermischen Zersetzung von Vinylchloridharzen entstehender Chlorwasserstoff nur an einer sehr kleinen Oberfläche abgefangen werden kann.

In der europäischen Patentanmeldung EP-A-207 811 werden monodisperse, mit Polyethylenglykol oder Glycerin modifizierte kationische Schichtverbindungen beschrieben, die als Verdickungsmittel für wasserbasierte Bohrspülungen verwendet werden sollen. In dieser Patentanmeldung wird vorgeschlagen, die modifizierenden Additive vor der Trocknung der bereits ausgebildeten kationischen Schichtverbindungen zuzusetzen, um die Dispergierbarkeit in Wasser zu verbessern. Derartig hergestellte, modifizierte kationische Schichtverbindungen erwiesen sich jedoch als Co-Stabilisatoren in halogenhaltigen Kunststoffen praktisch unbrauchbar.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, Co-Stabilisatoren für halogenhaltige Kunststoffe bereitzustellen, die

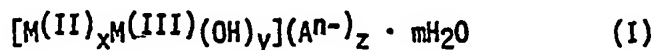
- verträglich sind mit Calcium- und/oder Zinkverbindungen,
- dispergierbar sind in halogenhaltigen Kunststoffen, ohne deren rheologische Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen

...

- 4 -

- in der Lage sind, die Zersetzungsprodukte von halogenhaltigen Kunststoffen gut abzufangen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I



in der

M(II) für mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) für mindestens ein dreiwertiges Metallion,

Aⁿ⁻ für ein Säureanion der Ladung n (n = 1, 2 oder 3) stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $0 \leq z < y$, $(y + nz) = 2x + 3$ und

$0 < m < 10$ gelten,

mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens 50 m²/g,

die mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen

A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen und

B) Ester von teilweise und vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und

C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und

D) Alkyl- und Arylphosphiten

modifiziert sind, dadurch erhältlich, daß man

I) Schichtverbindungen der Formel I aus wäßrigen Lösungen oder Suspensionen, die die Ionen M(II), M(III) und Aⁿ⁻ enthalten, in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) ausfällt, trocknet, gegebenenfalls nachtrocknet und gewünschtenfalls das erhaltene Produkt

IIa) mit einem oder mehreren flüssigen oder niedrig

...

- 5 -

schmelzenden, dispergierend wirkenden weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) intensiv vermischt oder I Ib) in Anwesenheit von polaren organischen Lösungsmitteln oder von Wasser mit einem oder mehreren weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) vermahlt, trocknet und gegebenenfalls nachtrocknet.

Die nicht modifizierten kationischen Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I sind an sich bekannte Verbindungen, deren Struktur und Herstellung beispielsweise von W. T. Reichle in Chemtec (Januar 1986), Seiten 58-63, beschrieben werden. Bevorzugt im Sinne der Erfindung werden kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I, in der $M^{(II)}$ für mindestens ein zweiwertiges Metallion, ausgewählt aus der Gruppe Magnesium, Calcium, Zink, Barium und Strontium steht. Bevorzugt steht $M^{(II)}$ lediglich für ein zweiwertiges Metallion aus der genannten Gruppe und insbesondere für Magnesium. Zweckmäßigerweise steht in der allgemeinen Formel I $M^{(III)}$ für mindestens ein dreiwertiges Metallion ausgewählt aus der Gruppe Aluminium, Wismut, Antimon, Bor, Gallium und Indium, vorzugsweise lediglich für ein dreiwertiges Metallion dieser genannten Gruppe und insbesondere für Aluminium. Ganz besonders bevorzugt werden kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I, in denen A^{n-} für ein Säureanion mit der Ladung n ausgewählt aus der Anionengruppe Carbonat, Hydrogencarbonat, Perchlorat, Acetat, Nitrat, Tartrat, Oxalat, Hydroxid und Jodid steht, vorzugsweise für Carbonat. Wenn bei der Erläuterung zu obiger Formel I von mindestens einem zweiwertigen oder mindestens einem dreiwertigen Metallion die Rede ist, so bedeutet dies, daß in der kationischen Schichtverbindung auch unterschiedliche zweiwertige oder dreiwertige Metallionen nebeneinander vorliegen können. Die Indices x, y und z sowie m können ganze oder gebrochene Zahlen

...

- 6 -

innerhalb der angegebenen Bedingungen sein, wobei z auch Null bedeuten kann. Besonders vorteilhaft sind kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I, in der M(II) für Magnesium und M(III) für Aluminium und A^n für Carbonat steht. Beispiele für geeignete kationische Schichtverbindungen sind synthetische Hydrotalcite, die auch als basische Aluminium-Magnesium-Carbonate bezeichnet werden und die nach dem in der deutschen Auslegeschrift DE-B-15 92 126 und den in der deutschen Offenlegungsschriften DE-A-20 61 114 oder DE-A 29 05 256 beschriebenen Verfahren hergestellt werden können. Ganz besonders bevorzugt sind die Hydrotalcite der Formel $[Mg_4Al_2(OH)_{12}](CO_3) \cdot m H_2O$, in der m die bereits gegebene Bedeutung hat, die in Anlehnung an die deutsche Patentschrift DE-C-33 06 822 hergestellt werden können. In der Patentschrift DE-C-33 06 822 wird gelehrt, daß durch Umsetzen von Aluminiumhydroxid mit Magnesiumhydroxid oder Magnesiumoxid in Gegenwart von basischem Magnesiumcarbonat als Carbonat-Ionenspender bei einer Temperatur von 50 °C bis 100 °C und anschließender Sprühtrocknung aus der Suspension Hydrotalcite der Formel $[Mg_6Al_2(OH)_{12}](CO_3)_3 \cdot 4 H_2O$ erhalten werden. Im Sinne der Erfindung ist die Herstellung der besonders bevorzugten Hydrotalcite jedoch nicht auf dieses spezielle Verfahren beschränkt. So kann die Umsetzung auch in Gegenwart anderer Carbonatsalze erfolgen, obgleich dies durch Einbringen von Fremdionen weniger bevorzugt ist. Desweiteren kann die Gewinnung aus der Suspension auch durch sonstige technisch gebräuchliche Separations- und Trocknungsverfahren erfolgen, obgleich die Sprühtrocknung bevorzugt ist. Ebenso können die Einsatzverhältnisse an Magnesium-, Aluminium- und/oder Carbonationen variiert werden.

Kationische Schichtverbindungen, die nach einem dieser Verfahren hergestellt werden, weisen eine spezifische Oberfläche nach BET

...

von mindestens 50 m²/g, vorzugsweise zwischen 70 und 180 m²/g auf. Im Sinne der Erfindung entspricht der Begriff der spezifischen Oberfläche nach BET der Definition in Römpp's Chemie Lexikon, Band 1, 8. Auflage, 1979, Seite 423.

Erfindungsgemäß werden die kationischen Schichtverbindungen bei ihrer Herstellung in situ mit einem oder mehreren Additiven der Gruppe A) bis D) modifiziert. Exemplarisch soll dies im folgenden am besonders bevorzugten Hydrotalcit in Anlehnung an die deutsche Patentschrift DE-C- 33 06 822 erläutert werden. Die Additive A) bis D) können entweder vor oder zusammen mit Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid zu einer wäßrigen Lösung oder Suspension von vorgelegtem Aluminiumhydroxid oder vor oder zusammen mit Aluminiumhydroxid zu einer wäßrigen Lösung oder Suspension von vorgelegtem Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid gegeben werden.

Zweckmäßigerweise werden die Additive zu einer wäßrigen Suspension von vorgelegtem Aluminiumhydroxid unter Rühren bei Raumtemperatur gegeben (15 bis 25 °C) bevor die Umsetzung mit Magnesiumhydroxid und/oder Magnesiumoxid, vorzugsweise Magnesiumoxid, erfolgt. Zur Beschleunigung der Umsetzung empfehlen sich anschließend Umsetzungstemperaturen von 50 bis 100 °C. Die Carbonationen werden in Form ihrer Salze, vorzugsweise als Magnesiumhydroxycarbonat, spätestens zusammen mit den Magnesiumhydroxiden und/oder Magnesiumoxid eingebracht. Die stöchiometrischen Mengen an Magnesium-, Aluminium- und Carbonat-Ionen richten sich nach dem gewünschten Hydrotalcit und sind aus der allgemeinen Formel I ausrechenbar.

Der bei der Umsetzung gebildete Reaktionsslurry wird anschließend nach einem der bekannten Verfahren getrocknet, vorzugsweise durch Sprühtrocknung. Zweckmäßigerweise wird die Trocknung bei Tempera-

...

- 8 -

turen durchgeführt, die den Siedepunkt der Additive A) bis D) nicht um mehr als 10 °C überschreitet, insbesondere gar nicht überschreitet. In einigen Fällen führt eine zusätzliche Entwässerung mittels Nachtrocknung, die vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 110 °C bis 280 °C, beispielsweise in einem Trockenschrank durchgeführt wird, zu verbesserten erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen. Durch diese Herstellung nach I) werden kationische Schichtverbindungen erhalten, die mit den noch zu beschreibenden Additiven sehr homogen modifiziert sind.

Gewünschtenfalls können die nach der Herstellung I) erhaltenen kationischen Schichtverbindungen anschließend mit mindestens einem flüssigen oder niedrig schmelzenden, dispergierend wirkenden weiteren Additiv ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) durch intensives Vermischen bei Raumtemperatur (15 bis 25 °C) oder einer Temperatur unterhalb der Zersetzungstemperaturen der kationischen Schichtverbindungen und/oder der Additive, vorzugsweise unterhalb 300 °C modifiziert werden (IIa). Unter dem Begriff der niedrig schmelzenden Additiven werden solche Additive verstanden, die unter den obengenannten Zersetzungstemperaturen bei Normaldruck in den flüssigen Zustand überführt werden können. Anstelle des intensiven Vermischens gemäß IIa) können gewünschtenfalls nach IIb), die nach der Herstellung I) erhaltenen kationischen Schichtverbindungen anschließend mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) in Anwesenheit von polaren organischen Lösungsmitteln oder von Wasser vermählt, vorzugsweise mit Mahlkörpermühlen und insbesondere mit einer Kugelmühle, getrocknet und gegebenenfalls nachgetrocknet werden. Die Trocknung bzw. Nachtrocknung wird zweckmäßigerweise analog der unter der Herstellung I) beschriebenen Weise durchgeführt. Unter dem Begriff der polaren organischen Lösungsmittel werden bei Raumtemperatur (15 bis 25 °C)

...

- 9 -

flüssige Kohlenwasserstoffverbindungen verstanden, die mindestens einen elektronegativeren Substituenten als Kohlenstoff tragen. Dazu zählen Chlorkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester, Ether und/oder Glykolether. Geeignete polare organische Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, n-Butanol, Aceton, Methyl-ethylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanol, Isophoron, Ethylacetat, Milchsäureethylester, 2-Methoxyethylacetat, Tetrahydrofuran, Ethylglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether.

Als Additive der Gruppe A) kommen Polyole mit mindestens zwei Hydroxylgruppen und insgesamt 3 bis 30 C-Atomen in Betracht. Beispiele für derartige Polyole sind Diole mit 3 bis 30 C-Atomen, wie Butandiole, Hexandiole, Dodecandiole, und Polyole wie Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin sowie deren technische Oligomergemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10. Ganz besonders bevorzugt werden Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen, die alle 3 C-Atome mindestens eine Hydroxylgruppe oder einen Ethersauerstoff tragen, vorzugsweise Glycerin und/oder die technischen Oligoglyceringemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10.

Bei den Additiven der Gruppe B) handelt es sich um Ester von teilweise oder vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen. Geeignete Ester sind Ester von ein-, zwei- und/oder dreiwertigen Alkoholen, die vollständig mit epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen verestert sind wie Methyl-, 2-Ethylhexyl-, Ethylenglykol-, Butandiol-, Neopentylglykol-, Glycerin- und/oder Trimethylolpropanester von epoxidierter Lauroleinsäure, Palmitoleinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure und/oder Linolensäure. Bevorzugt werden Ester von dreiwertigen Alkoholen und vollständig epoxidierten ungesättigten Car-

...

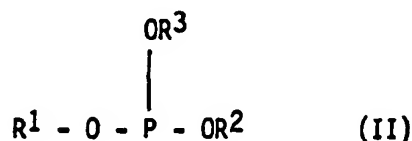
- 10 -

bonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, und insbesondere Ester von Glycerin mit vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen. Die Carbonsäurekomponente kann sich beispielsweise von Palmitoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Ricinolsäure, Linolensäure, Gadoleinsäure oder Erucasäure ableiten. Die ungesättigten Carbonsäuren werden nach bekannten Verfahren epoxidiert. Wie in der Fettchemie üblich, können die epoxidierten Carbonsäureglyceride auch technische Gemische darstellen, wie man sie durch Epoxidation von natürlichen ungesättigten Fetten und Ölen erhält. Vorzugsweise wird epoxidiertes Rüböl, epoxidiertes ungesättigtes Sojaöl und/oder epoxidiertes Sonnenblumenöl neuer Züchtung eingesetzt.

Bei den Additiven der Gruppe C) handelt es sich um Voll- oder Partialester, die nach den einschlägigen Methoden der präparativen organischen Chemie, beispielsweise durch säurekatalysierte Umsetzung von Polyolen mit Carbonsäuren erhalten werden. Als Polyolkomponente kommen dabei solche in Betracht, die bereits in der Gruppe A) besprochen wurden. Als Säurekomponente werden bevorzugt aliphatische, gesättigte und/oder ungesättigte Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen wie Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Linolensäure, Behensäure oder Erucasäure. Wie in der Fettchemie üblich, kann die Carbonsäurekomponente auch ein technisches Gemisch darstellen, wie es bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen anfällt. Bevorzugt werden Partialester von Glycerin und insbesondere von dessen technischen Oligoglyceringemischen mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10 und gesättigten und/oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen.

...

Schließlich können gemäß Gruppe D) Alkyl- und Arylphosphite eingesetzt werden, vorzugsweise solche der allgemeinen Formel II



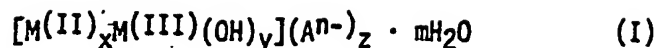
in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen. Typische Beispiele für Additive der Gruppe D) sind Tributylphosphit, Triphenylphosphit, Dimethylphenylphosphit und/oder Dimethylstearylphosphit. Bevorzugt wird Diphenyldecylphosphit.

Erfindungsgemäß werden insgesamt ein oder mehrere Additive aus der Gruppe A) bis D) bei der Herstellung nach I) in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf kationische Schichtverbindungen eingesetzt. Werden die kationischen Schichtverbindungen durch Kombination des Verfahrens I) mit IIb) hergestellt, so ist die Gesamtadditivmenge so zu wählen, daß sie insgesamt in dem Bereich von 1,0 bis 15 Gew.-% - bezogen auf kationische Schichtverbindungen - liegt. Werden die kationischen Schichtverbindungen durch Kombination des Verfahrens I) mit IIa) hergestellt, können die nach Verfahren I) hergestellten modifizierten kationischen Schichtverbindungen zusätzlich in Verfahren IIa) mit 3 bis 100 Gew.-% der genannten Additive - bezogen auf kationische Schichtverbindung - vermischt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von kationischen Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I

...

- 12 -



in der

M(II) für mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) für mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A^{n-} für ein Säureanion der Ladung n ($n = 1, 2$ oder 3) stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $0 \leq z < y$, $(y + nz) = 2x + 3$ und $0 < m < 10$ gelten,

mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens $50 \text{ m}^2/\text{g}$, die mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen

- A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen und
- B) Ester von teilweise und vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und
- C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und
- D) Alkyl- und Arylphosphiten

modifiziert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man

- I) Schichtverbindungen der Formel I aus wäßrigen Lösungen oder Suspensionen, die die Ionen M(II), M(III) und A^{n-} enthalten, in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) ausfällt, trocknet, gegebenenfalls nachtrocknet und gewünschtenfalls das erhaltene Produkt
- IIa) mit einem oder mehreren flüssigen oder niedrig schmelzenden, dispergierend wirkenden weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) intensiv vermischt oder
- IIb) in Anwesenheit von polaren organischen Lösungsmitteln oder von Wasser mit einem oder mehreren weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) vermahlt, trocknet und gegebenenfalls nachtrocknet.

...

- 13 -

Einzelheiten zu den Verfahrensbedingungen und eingesetzten Verbindungen sind dem vorangehenden Beschreibungstext zu entnehmen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von kationischen Schichtverbindungen der beschriebenen Art als Co-Stabilisatoren für mit Calcium- und/oder Zinksalzen von Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe. Bevorzugt werden die erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen als Co-Stabilisatoren in halogenhaltigen Kunststoffen und insbesondere in PVC eingesetzt. Dazu werden die modifizierten kationischen Schichtverbindungen in Mengen von 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-Teilen - bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharze - zugesetzt. In der Regel werden sie mit den in Granulatform vorliegenden Kunststoffen mechanisch vermischt, bevor die Verformung, beispielsweise im Kalanders- und Extrusionsverfahren durchgeführt wird. Meistens gleichzeitig mit den modifizierten kationischen Schichtverbindungen werden die handelsüblichen Zink- und/oder Calciumsalze von Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen als übliche Stabilisatoren eingemischt. Selbstverständlich können auch weitere konventionelle Additive, wie die in der europäischen Anmeldung EP-A-189 899 beschriebenen Hitzestabilisatoren eingesetzt werden. Die Mengen der Stabilisatoren und Co-Stabilisatoren untereinander können beliebig variieren, mit der Maßgabe, daß der Gesamtstabilisatorzusatz innerhalb der Mengengrenze von 0,5 bis 5 Gew.-Teile - bezogen auf 100 Gew.-Teile Kunstharze - liegt. Die Mindestmenge an modifizierter kationischer Schichtverbindung beträgt demgemäß mindestens 0,01 Gew.-%.

Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen kationischen Schichtverbindungen mit modifizierter Oberfläche wird die Wirkung von Zink- und/oder Calciumseifen bei der Stabilisierung der halogen-

...

- 14 -

haltigen Kunststoffe verbessert. Zudem sind die modifizierten kationischen Schichtverbindungen als Co-Stabilisatoren hervorragend in den halogenhaltigen Kunststoffen einarbeitbar, ohne die Rheologie der Kunststoffe zu beeinträchtigen.

...

Beispiele

A) Herstellung der modifizierten kationischen Schichtverbindungen

Beispiel 1:

300 g eines Aluminiumhydroxid-Gels mit einem Aluminiumgehalt von 0,56 Mol wurden mit 800 g vollentionisiertem Wasser (VE-Wasser) bei Zimmertemperatur verrührt. Dazu wurden die in Tabelle 1 angegebenen Additive bzw. Additivgemische in dort angegebenen Mengen zugegeben und die Mischung auf 80 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden 61,6 g Magnesiumhydroxidcarbonat, entsprechend 0,64 Mol Magnesium, und 17,6 g Magnesiumoxid, entsprechend 0,44 Mol Magnesium, als Pulver beigegeben. Die Mischung wurde 2 Stunden unter Rückfluß gerührt und nach Abkühlung direkt mit dem Labor-Sprüh-trockner der Firma Büchi (Lufteintrittstemperatur 130 bis 160 °C, Austrittstemperatur 100 bis 105 °C) sprühgetrocknet. In einigen Fällen wurde das pulverförmige sprühgetrocknete Produkt in einem Labortrockenschrank nachgetrocknet für 2 Stunden.

In Tabelle 1 sind die Additive bzw. Additivgemische zusammengestellt. Die Mengenangabe der Additive bedeuten Gewichtsprozent bezogen auf die theoretische Ausbeute an kationischer Schichtverbindung der Formel $[Mg_4 Al_2 (OH)_{12}] (CO_3) \cdot 4 H_2O$. Die Temperaturangabe bezieht sich auf die Temperatur der Nachtrocknung in °C.

Tabelle 1: Kationische Schichtverbindung modifiziert mit

Bsp.	Additiv	Menge	Nachtrocknung in °C	BET
1A	Glycerin	2,2	200	96
1B	Pentaglycerin mit mittlerem Kondensationsgrad von 5, einem mittleren Molekular- gewicht von 380 und einer Hydroxylzahl von etwa 1012	2,2	110	107
1C	Glycerin	1	200	n.b.
1D	Glycerin	3,2	200	n.b.
1E	Glycerin	8,8	-	n.b.
1F	epoxidiertes Sojaöl (Verseifungszahl VZ 125, Epoxidsauerstoffgehalt EO 5,8 Gew.-%)	2,2	200	n.b.
1G	Glycerin und epoxidiertes Sojaöl (VZ 125, EO 5,8)	2,2 2,2	200	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

...

Beispiel 2

20 g der kationischen Schichtverbindung gemäß Beispiel 1A wurden in einer Mischapparatur mit 2,2 g eines technischen Diglycerin-C₁₂/C₁₈-Kokosfettsäuremonoester versetzt und über einen Zeitraum von 1 min homogenisiert.

VergleichssubstanzenV 1

"Alcamizer^R 4", kommerzieller PVC-Stabilisator auf Basis von Hydrotalcit der Firma Kyowa Chemical Ind. mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von 8 m²/g (vgl. "Introduction of Alcamizer", Kyowa Chem. Ind. Co. Ltd. Seiten 2-36, Isuriganecho, Higashi-Ku, Osaka).

V 2

Sprühgetrockneter Hydrotalcit, hergestellt analog Beispiel 1, jedoch ohne Additivzugabe und ohne Nachtrocknung.

V 3

Sprühgetrockneter Hydrotalcit, hergestellt analog Beispiel 1, jedoch ohne Additivzugabe. Dieser Hydrotalcit wurde nach der Sprühtrocknung 2 Stunden in einem Labortrocknungsschrank bei 200 °C nachgetrocknet.

V 4

Hydrotalcit mit Glycerin, Handelsprodukt BHC^R der Fa. Westbridge Oilfield Products Inc., genauere Angaben siehe Merkblatt "Technical Information BHCTM, The Drilling Fluid System for Bore Hole Control" der besagten Firma.

...

B) Anwendungstechnische Beispiele

Untersucht wurde die "statische Stabilität" von Walzfellen, die versetzt waren mit Stabilisatorgemischen aus (Gew.-Teile sind Gewichtsteile):

0,5 Gew.-Teile Zinkstearat

0,5 Gew.-Teile Calciumstearat

0,2 Gew.-Teile Stearoylbenzoylmethan (Rhodiastab^R 50)

1,0 Gew.-Teile der erfindungsgemäßen Substanzen nach Beispiel 1, 2
und der Vergleichssubstanzen 1 bis 4

bezogen auf 100 Gew.-Teile Suspensions-Polyvinylchlorid mit einem K-Wert von 65.

Zu diesem Zweck wurden Stabilisatorgemische enthaltende Polyvinylchlorid-Formmassen auf einem Laborwalzwerk der Abmessung 450 x 220 mm (Fa. Berstorff) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 12,5 Upm im Gleichlauf zu Prüffellen verarbeitet. Die ca. 0,5 mm dicken Felle wurden zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitten, die anschließend in einem Trockenschrank mit sechs rotierenden Horden (Heraeus FT 420 R) einer Temperatur von 180 °C ausgesetzt wurden. Im Abstand von 15 min wurden die Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet. Die Verfärbung wurde durch die Notenstufen 1 (farblos) bis 10 (schwarz, Stabilitätsabbruch) charakterisiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

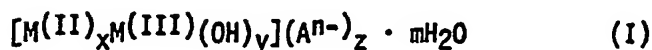
Tabelle 2: Stabilität der Formmassen

Bei- spiel	Additiv ge- mäß Beispiel	Farbnote nach Minuten								
		0	15	30	45	60	75	90	105	120
A	1A	1	2	3	5	6	9	10		
B	1B	1	3	4	5	7	9	10		
C	1C	1	1	2	3	4	6	8	10	
D	1D	1	1	2	3	5	7	9	10	
E	1E	1	3	3	4	6	8	10		
F	1F	1	1	2	3	4	7	10		
G	1G	1	2	2	3	4	6	8	9	10
H	2	1	2	3	5	6	7	10		
I	V1	1	2	3	5	7	10			
J	V2	1,5	2	4	8	10				
K	V3	1	2	4	8	10				
L	V4	2	7	10						

- 20 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Kationische Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I



in der

M(II) für mindestens ein zweiwertiges Metallion,

M(III) für mindestens ein dreiwertiges Metallion,

Aⁿ⁻ für ein Säureanion der Ladung n (n = 1, 2 oder 3) stehen
und die Bedingungen $1 < x < 5$, $0 \leq z < y$, $(y + nz) = 2x + 3$
und

$0 < m < 10$ gelten,

mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens 50
m²/g, die mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den
Gruppen

- A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen und
- B) Ester von teilweise und vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und
- C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und

D) Alkyl- und Arylphosphiten

modifiziert sind, dadurch erhältlich, daß man

- I) Schichtverbindungen der Formel I aus wäßrigen Lösungen oder Suspensionen, die die Ionen M(II), M(III) und Aⁿ⁻ enthalten, in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) ausfällt, trocknet, gegebenenfalls nachtrocknet und gewünschtenfalls das erhaltene Produkt

...

- 21 -

- I Ia) mit einem oder mehreren flüssigen oder niedrig schmelzenden, dispergierend wirkenden weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) intensiv vermischt oder
- I Ib) in Anwesenheit von polaren organischen Lösungsmitteln oder von Wasser mit einem oder mehreren weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) vermahlen, trocknet und gegebenenfalls nachtrocknet.
2. Kationische Schichtverbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel I $M^{(II)}$ für ein zweiwertiges Magnesiumion oder $M^{(III)}$ für ein dreiwertiges Aluminiumion oder A^n für ein Carbonation steht.
3. Kationische Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I Hydrotalcite sind.
4. Kationische Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen nach 1) und gewünschtenfalls beim Vermischen nach I Ia) oder Vermahlen nach I Ib) in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus der Gruppe
- Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen, die pro 3 C-Atome mindestens eine Hydroxylgruppe oder einen Ethersauerstoff tragen, vorzugsweise Glycerin und/oder technische Oligoglyceringemische mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10
- arbeitet.

...

- 22 -

5. Kationische Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen nach I) und gewünschtenfalls beim Vermischen nach IIa) oder Vermahlen nach IIb) in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven der Gruppe

Ester von dreiwertigen Alkoholen und vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise Ester von Glycerin und insbesondere epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rüböl und epoxidiertes Sonnenblumenöl,

arbeitet.

6. Kationische Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen nach I) und gewünschtenfalls beim Vermischen nach IIa) oder Vermahlen nach IIb) in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven der Gruppe

Partialester von Glycerin, von technischen Oligoglycerin-gemischen mit durchschnittlichen Kondensationsgraden von 2 bis 10 und gesättigten und/oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen,

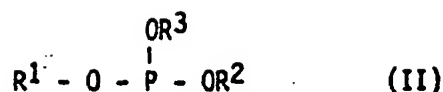
arbeitet.

7. Kationische Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen nach I) und gewünschtenfalls beim Vermischen nach IIa) oder Vermahlen nach IIb) in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven der Gruppe

Aryl- und/oder Alkylphosphite der allgemeinen Formel II

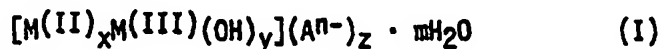
...

- 23 -



in der R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest stehen, arbeitet.

8. Kationische Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung der kationischen Schichtverbindungen nach I) insgesamt ein oder mehrere Additive ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-% - bezogen auf kationische Schichtverbindungen - zugegen sind.
9. Verfahren zur Herstellung von kationischen Schichtverbindungen der allgemeinen Formel I



in der

$\text{M}(\text{II})$ für mindestens ein zweiwertiges Metallion,

$\text{M}(\text{III})$ für mindestens ein dreiwertiges Metallion,

A^{n-} für ein Säureanion der Ladung n ($n = 1, 2$ oder 3) stehen und die Bedingungen $1 < x < 5$, $0 \leq z < y$, $(y + nz) = 2x + 3$ und

$0 < m < 10$ gelten,

mit einer spezifischen Oberfläche nach BET von mindestens 50 m^2/g , die mit einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen

...

- 24 -

- A) Polyole mit 3 bis 30 C-Atomen und mindestens 2 Hydroxylgruppen und
 - B) Ester von teilweise und vollständig epoxidierten ungesättigten Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und
 - C) Voll- und Partialester von Polyolen mit 3 bis 30 C-Atomen und 2 bis 12 Hydroxylgruppen mit Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen und
 - D) Alkyl- und Arylphosphiten
- modifiziert sind, dadurch gekennzeichnet, daß man
- I) Schichtverbindungen der Formel I aus wäßrigen Lösungen oder Suspensionen, die die Ionen M(II), M(III) und AN^- enthalten, in Gegenwart von einem oder mehreren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) ausfällt, trocknet, gegebenenfalls nachtrocknet und gewünschtenfalls das erhaltene Produkt
 - IIa) mit einem oder mehreren flüssigen oder niedrig schmelzenden, dispergierend wirkenden weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) intensiv vermischt oder
 - IIb) in Anwesenheit von polaren organischen Lösungsmitteln oder von Wasser mit einem oder mehreren weiteren Additiven ausgewählt aus den Gruppen A) bis D) vermahlt, trocknet und gegebenenfalls nachtrocknet.
10. Verwendung von kationischen Schichtverbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8 als Co-Stabilisatoren für mit Calcium- und/oder Zinksalzen von Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe.
11. Verwendung von kationischen Schichtverbindungen, die nach dem Verfahren des Anspruchs 9 hergestellt sind, als Co-Stabilisa-

...

- 25 -

toren für mit Calcium- und/oder Zinksalzen von Carbonsäuren mit 6 bis 22 C-Atomen stabilisierte halogenhaltige Kunststoffe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 92/01076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 3/24, C08K 9/04, C08K 13/06, C08L 27/00, C01F 7/00, C09C 3/08
Int.Cl.⁵

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁵ C08K, C08L 27/00, C09C, C01F 7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A1, 0 421 933 (CIBA-GEIGY AG) 10 April 1991 (10.04.91) see page 21, line 47 - page 26, line 50; claims	1-11
A	EP, A1, 0 362 012 (ATOCHEM) 04 April 1990 (04.04.90) see example; claims	1-11
A	EP, A2, 0 256 872 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 24 February 1988 (24.02.88), see examples; claims	1-11
A	DE, A1, 3 306 822 (GIJULINI CHEMIE) 05 September 1984 (05.09.84) see claims (cited in the description)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 1992 (28.07.92)

Date of mailing of the international search report

19 August 1992 (19.08.92)

Name and mailing address of the ISA/
EUROPEAN PATENT OFFICE

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 92/01076

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.Cl. ⁵ C 08 K 3/24, C 08 K 9/04, C 08 K 13/06, C 08 L 27/00, C 01 F 7/00, C 09 C 3/08		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 K, C 08 L 27/00, C 09 C, C 01 F 7/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	EP, A1, 0 421 933 (CIBA-GEIGY AG) 10 April 1991 (10.04.91), siehe Seite 21, Zeile 47 - Seite 26, Zeile 50; Ansprüche. --	1-11
A	EP, A1, 0 362 012 (ATOCHEM) 04 April 1990 (04.04.90), siehe Beispiel; Ansprüche. --	1-11
A	EP, A2, 0 256 872 (KYOWA CHEMICAL INDUSTRY) 24 Februar 1988 (24.02.88), siehe Beispiele; Ansprüche. --	1-11
A	DE, A1, 3 306 822 (GIULINI CHEMIE)	1-9
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28 Juli 1992		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 19 AUG 1992
Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt		Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten TENGLER

III.EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
	<p>05 September 1984 (05.09.84), siehe Ansprüche (in der Beschreibung genannt). -----</p>	

ANHANG

zum internationalen Recherchen-
bericht über die internationale
Patentanmeldung Nr.

ANNEX

to the International Search
Report to the International Patent
Application No.

ANNEXE

au rapport de recherche inter-
national relatif à la demande de brevet
international n°

PCT/EP 92/01076 SAE 59435

In diesem Anhang sind die Mitglieder
der Patentfamilien der im obende-
nannten internationalen Recherchenbericht
angeführten Patentdokumente angegeben.
Diese Angaben dienen nur zur Unter-
richtung und erfolgen ohne Gewähr.

This Annex lists the patent family
members relating to the patent documents
cited in the above-mentioned inter-
national search report. The Office is
in no way liable for these particulars
which are given merely for the purpose
of information.

La présente annexe indique les
membres de la famille de brevets
relatifs aux documents de brevets cités
dans le rapport de recherche inter-
national Visé ci-dessus. Les renseigne-
ments fournis sont donnés à titre indica-
tif et n'engagent pas la responsabilité
de l'Office.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche		Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1	421933	10-04-91	CA AA 2026899 JP A2 3126746	07-04-91 29-05-91
EP A1	362012	04-04-90	FI A0 894496 FI A 894496 FR A1 2636956 FR B1 2636956 JP A2 2120348 JP B4 3017865	22-09-89 24-03-90 30-03-90 27-03-92 08-05-90 11-03-91
EP A2	256872	24-02-88	DE C0 3774209 EP A3 256872 EP B1 256872 JP A2 63046248 US A 4751261	05-12-91 26-04-89 30-10-91 27-02-88 14-06-88
DE A1	3306822	30-08-84	AT E 35408 CA A1 1217621 DE C2 3306822 DE C0 3377209 EP A2 117289 EP A3 117289 EP B1 117289 JP A2 59182227 JP B4 1059977 US A 4539195	15-07-88 07-02-87 03-01-85 04-08-88 05-09-84 15-01-86 29-06-88 17-10-84 20-12-89 03-09-85